

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-068990

(43)Date of publication of application : 19.04.1985

(51)Int.Cl.

B41M 5/18

(21)Application number : 58-177093

(71)Applicant : SANYO KOKUSAKU PULP CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1983

(72)Inventor : KASAMATSU NORIKAZU  
MATSUKAWA MASAO  
MISHIMA MASARU

## (54) THERMAL RECORDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled material free of decoloring of a developed color image by a plasticizer, adhesion of scum, sticking or the like, by a method wherein a protective layer comprising PVA as a main constituent and comprising an epoxy compound and/or an ethyleneimine compound is provided on a thermal color forming layer provided on the surface of a base.

CONSTITUTION: A coating liquid for forming a thermal color forming layer comprising a colorless or light-colored leuco dye and an acidic substance for developing the color of the dye when being heated is applied to the surface of the base, followed by drying. Then, a protective layer coating liquid comprising PVA as a main constituent and comprising 0.05W1pts.wt. (per 1pts.wt. of PVA) of an epoxy compound having two or more epoxy groups in its molecule, e.g., glycerol polyglycidyl ether, and/or 0.05W1pts.wt. of an ethyleneimine compound having two or more ethyleneimine groups in its molecule is applied to the thermal color forming layer, and is dried to obtain the objective material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-68990

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/18

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6906-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月19日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録材料

⑯ 特 願 昭58-177093

⑰ 出 願 昭58(1983)9月27日

⑱ 発 明 者 笠 松 則 和 川崎市麻生区細山4-18-3  
 ⑱ 発 明 者 松 川 正 男 東京都世田谷区若林1-6-8  
 ⑱ 発 明 者 三 島 勝 東京都練馬区豊玉北2-7  
 ⑲ 出 願 人 山陽国策パルプ株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 野間 忠夫 外1名

明 細 書

## 1. 発明の名称

感 熱 記 録 材 料

## 2. 特許請求の範囲

1 支持体表面に、無色ないし淡色のロイコ染料と該ロイコ染料を加熱により発色せしめる酸性物質とから成る発色成分を主成分として含有する感熱発色層が配設されており、更にその上面にポリビニルアルコールを主成分とし分子中に2個以上のエポキシ基を含むエポキシ化合物若しくは該分子中に2個以上のエチレンイミン基を含むエチレンイミン化合物を含む保護層が配設されていることを特徴とする感熱記録材料。

2 保護層のエポキシ化合物の量がポリビニルアルコール1重量部に対し、U.05～1重量部である特許請求の範囲第1項記載の感熱記録材料。

3 保護層のエチレンイミン化合物の量がポリビニルアルコール1重量部に対しU.05～1

重量部である特許請求の範囲第1項記載の感熱記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は支持体表面に無色ないし淡色のロイコ染料と加熱によつて該ロイコ染料を発色せしめる酸性物質とを主成分として含有する感熱発色層を有する感熱記録材料に関するもので、殊に該感熱発色層上に設けた保護層に特徴を有するものである。

従来、シート状支持体の表面に無色ないし淡色のロイコ染料と加熱により該ロイコ染料を発色せしめる酸性物質とを主成分として含有する感熱発色層を有する感熱記録紙はファクシミリ、電子計算機、各種計測機の出力記録などに広く実用に使われているが、この感熱記録紙をベースとして更に加工度の高い特殊用途の感熱発色粘着ラベルを製造し得とする試みがなされている。この感熱発色粘着ラベルは、印字方式がサーマルヘッドによるものであるため、従来のインキ若しくはインキリボンによる印字方式のものに比べて鮮明で解

像力の優れた画像が容易に得られるといつた利点を有している。しかしながら、この種の感熱記録紙の場合には透明プラスチックフィルムに含有されている可塑剤が感熱発色層に浸透すると、発色部が消色するという問題があり、フィルム包装品に使用するラベルとして適用する事が出来なかつた。そこで、プラスチックフィルム包装品用の感熱発色粘着ラベルでは感熱発色層上に別に保護層を設け可塑剤の感熱発色層への移行、浸透を防止し膜とする提案がなされている(特開昭54-128547号, 特開昭54-3594号)。また上記保護層の主成分には水溶性高分子物、例えばポリビニルアルコールとその変性タイプ、でん粉とその変性品などが有効であるとする提案もなされている(特開昭56-126193号, 特開昭56-139993号)。

しかしながら、従来のこの様な水溶性高分子物を主体とした保護層を有する感熱発色粘着ラベルは、水溶性高分子物のみでは可塑剤の感熱発色層への浸透を防止する能力が充分でないため、保護層の

膜厚を厚くしなければならず、サーマルヘッドにより熱発色させる際に、水溶性高分子保護層が原因となつて熱感度の低下、カス付着、ステイキングの問題が発生し、実用的な面から見ると未だ不完全であるのが現状である。

本発明の目的はこの様な従来技術の欠点を解決し、プラスチックフィルム成分による発色画像の消色を防止すると共に、サーマルヘッドによる記録時にカス付着及びステイキングを起こすこと無く、鮮明な画像が得られる感熱記録材料を提供することにある。

本発明者等は上記目的に鑑み脱着機時を重ねた結果、無色ないし淡色のロイコ染料と、加熱によつて該ロイコ染料を発色せしめる酸性物質とを発色成分として含有する感熱発色層上にポリビニルアルコールを主成分とし、エポキシ化合物及び/またはエチレンイミン化合物を含有せしめた保護層を設けることにより、前記発色画像の消色を防止出来、更に熱感度低下、カス付着、ステイキングを起こすこと無く鮮明な画像が得られること

を見出し、本発明を完成するに至つたのである。

本発明においてポリビニルアルコールに添加するエポキシ化合物またはエチレンイミン化合物は何れも分子中にエポキシ基またはエチレンイミン基を2個以上有する多官能性の化合物であつて、ポリビニルアルコールを架橋構造とする能力を有し、之によつて保護層の膜厚を必要最低限に抑えることを可能にするものである。

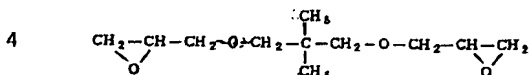
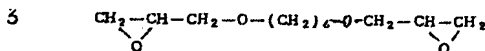
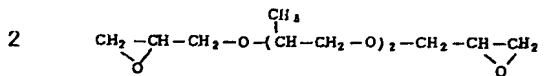
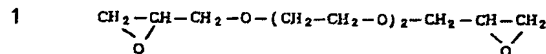
本発明の感熱記録材料について更に詳しく説明する。

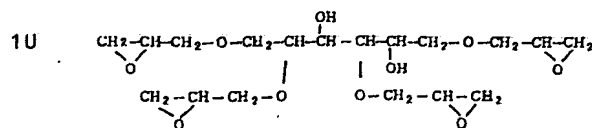
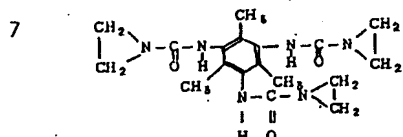
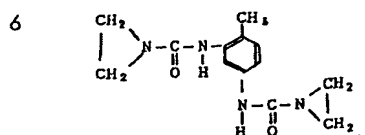
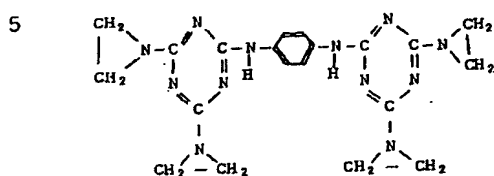
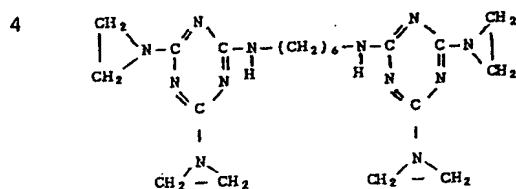
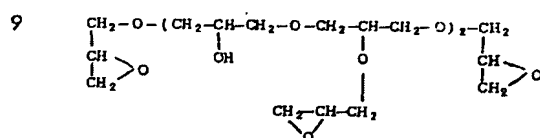
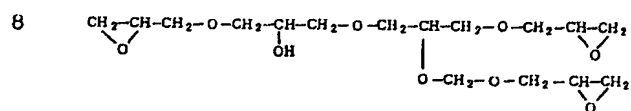
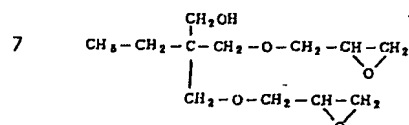
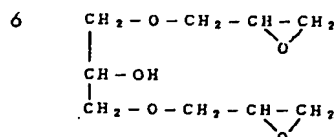
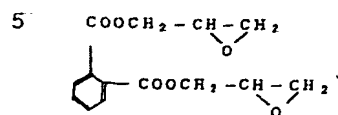
ポリビニルアルコールには周知の様にケン化度、重合度別に様々の種類がある。即ちケン化度については80多程度の部分ケン化のものから98多以上の完全ケン化のものまで、また重合度については500から2000程度のものであり、更にはカルボキシル変性などの変性ポリビニルアルコールも知られている。本発明において保護層の主成分として使用出来るポリビニルアルコールは之等多種の製品中の何れのものでもよく、また2種以上を混合して使用することも出来る。

ポリビニルアルコールに添加するエポキシ化合物またはエチレンイミン化合物は夫々分子中に2個以上のエポキシ基またはエチレンイミン基を含むことが本発明においては必須の要件である。そのうち代表的なものについて構造式を示せば次の様であるが勿論之等に限定されるものではない。

エポキシ  
化合物  
例

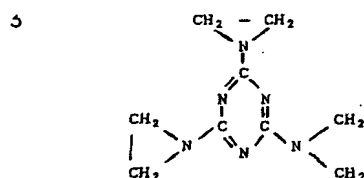
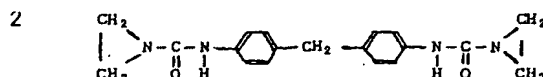
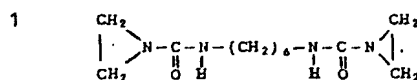
構造式





エチレン  
イミン  
化合物  
No.

構造式



本発明により保護層を形成するには、ポリビニルアルコールに上記エポキシ化合物またはエチレンイミン化合物の少なくとも1種を含有させ、必要に応じて適宜な溶媒を用いて感熱発色層上に塗布乾燥すればよい。乾燥は感熱発色層の発色温度以下で行なう必要がある。

エポキシ化合物またはエチレンイミン化合物の添加はポリビニルアルコール1重量部に対して0.05~1重量部、特に0.1~0.5重量部が好適である。また保護層の塗布量は0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が望ましく、5.0g/m<sup>2</sup>を超すと感熱発色層の熱感度を低下させ、0.5g/m<sup>2</sup>未満では塗布造膜性が悪くなる。感熱発色層は公知の方法によつて形成させることが出来る。即ち支持体として紙、合成紙或いはプラスチックフィルムなどのシート状のものを使用し、その一方の面にロイコ染料と加熱によつて該ロイコ染料を発色せしめる酸性物質及び結合剤を含む塗液を塗布して感熱発色層を形成させればよい。感熱発色層の各成分を例示すれば次の通りである。

## 〔1〕ロイコ染料

ロイコ染料としては、通常無色ないし藍色の下記に示す種々の染料のロイコ体が適用される。

## (Ⅰ) トリフェニルメタン系染料

3,3'-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-フタリド

3,3'-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)

3,3'-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド

3,3'-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド

3,3'-ビス(P-ジブチルアミノフェニル)フタリド  
(別名マラカイトグリーン)

## (Ⅱ) フルオラン系染料

3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン

3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジメチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(N-メチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-U-クロロアニリノフルオラン

## 〔2〕酸性物質

前記ロイコ染料を加熱によつて発色せしめる酸性物質として下記に示す種々のものが適用される。

## (Ⅰ) 有機、無機酸

ホウ酸、シュウ酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、安息香酸、ステアリン酸、没食子酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、O-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-P-トルイル酸

## (Ⅱ) フェノール性物質

4-4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA)

4-4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)

4-4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)

4-4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)

4-4'-sec-ブチリデンジフェノール

4-tert-ブチルフェノール

4-tert-オクチルフェノール

4-tert-オクチルカテコール

4-フェニルフェノール(P-フェニルフェノール)

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-ノチル-7-P-ブチルアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン

3-エチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン

3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

## (Ⅲ) フェノチアジン系

ベンゾイルロイコメチレンブルー

2,2'-ジメチルロイコメチレンブルー

P-アニソイルリユ-コメチレンブルー

N-ビバリルリユ-コメチレンブルー

## (Ⅳ) ローダミンラクタム系

N-フェニルローダミン-β-ラクタム

アミドローダミン-β-サルトン

## (Ⅴ) スピロピラン系

ベンゾ-β-ナフトスピロピラン

1,3,3'-トリメチル-6'-クロル-8'-メトキシ-インドリノ  
ベンゾスピロピラン

4-ヒドロキシジフェノキッド

2,2'-ジヒドロキシジフェノール

α-ナフトール

β-ナフトール

メチル-4-ヒドロキシベンゾエート

ベンジル-4-ヒドロキシベンゾエート

エチル-4-ヒドロキシベンゾエート

プロピル-4-ヒドロキシベンゾエート

4-ヒドロキシ-アセトフェノール

## 〔5〕結合剤

感熱発色版を支持体上に結合支持させる結合剤

として、下記に示す様な種々のものが適用される。

ポリビニルアルコール

でん粉又はその変性物及び誘導体

メチルセルロース

ヒドロキシエチルセルロース

カルボキシメチルセルロース

アラビアゴム

ゼラチン

カゼイン

ポリビニルピロリドン

ポリアクリルアミド

ポリアクリル酸塩

スチレン/無水マレイン酸共重合物

イソブチレン/無水マレイン酸共重合物

スチレン/ブタジエン共重合物

ポリ酢酸ビニル

ポリアクリル酸エステル

また感熱発色層中には、必要に応じ慣用の補助添加剤、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレ-、シリカ、酸化チタン、尿素ホルマリン樹脂などの白色顔料微粉末や、各種ワックス、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミドなどの感熱度増加剤微粉末を添加し、発色画像の鮮明性を向上させることも出来る。

かくして得られる本発明の感熱記録材料は記録性及び感熱発色層の保護性に優れ、また印字時のカス付着やステイツキングは全く認められなかつた。更に本感熱記録材料を使用し支持体表面に粘着剤を塗布して得た感熱発色粘着ラベルも従来品

料を得た。

〔C液〕

	(重量部)
ポリビニルアルコール	5.0
グリセロールポリグリシジエーテル (エポキシ化合物No.6)	1.0
水	94.0

## 実施例 2

実施例 1 と同様にして感熱発色層を形成後、該層上に下記 D 液を塗布、乾燥して塗布量  $2g/m^2$  の保護層を形成し、本発明の感熱記録材料を得た。

〔D液〕

	(重量部)
ポリビニルアルコール	5.0
ジフェニルメタン-ビス-4,4'- N,N'-ジエチレンユリア (エチレンイミン化合物No.2)	1.0
水	94.0

## 比較例 1

実施例 1 において保護層形成を行なわない他は同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

に見られない優秀なものであつた。

以下に本発明の実施例を示す。

## 実施例 1

下記成分を夫々ボールミルを用いて 24 時間混合して、分散液 A 及び B を調製した。

〔A液〕

	(重量部)
3-ジエチルアミノ-7-U- クロロアニリノフルオラン	1.0
20%ポリビニルアルコール	5.0
水	44.0

〔B液〕

	(重量部)
ビスフェノール A	4.0
炭酸カルシウム	3.0
ステアリン酸アミド	1.0
20%ポリビニルアルコール	10.0
水	32.0

A 液と B 液を混合して感熱発色層の塗工液を調成し、上質紙(坪量  $50g/m^2$ )の片面に塗布・乾燥して、塗布量  $7g/m^2$  の感熱発色層を形成し、更に該感熱発色層上に下記 C 液を塗布、乾燥して塗布量  $2g/m^2$  の保護層を形成し、本発明の感熱記録材

## 比較例 2

実施例 1 において、保護層形成に下記 E 液を用いる他は同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

〔E液〕

	(重量部)
ポリビニルアルコール	5.0
水	95.0

## 比較例 3

実施例 1 において、保護層の塗布量を  $6.0g/m^2$  にした他は同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

以上の様にして得られた感熱記録材料をラベルプリンター〔東京電気(株)HP-93UU〕にて印字し、各記録材料をポリ塩化ビニルシートで被覆し、被覆前と被覆後 24 時間経過した濃度(濃度計マクベス RD-514)を比較した(炭)。その結果、実施例は両サンプル共カス付着、ステイツキングが無く濃度も 1.1 以上の鮮明な画像が得られ被覆後の濃度低下が 0.05 以内で依然として鮮明さが維持された。しかしながら、比較例 1, 2 は実施

例と同様に鮮明な画像が得られたものの、被覆後の濃度低下が0.7と著しく、判読不可能となつた。また比較例3は被覆後の濃度低下が0.05以内であつたものの、印字時にカス付着、ステイツキングを起こし、被覆前の濃度が0.7と判読困難であつた。

表

テスト値 サンプル		印字濃度		カス付着、 ステイツキング
		被覆前	被覆後	
実施例	1	1.15	1.12	◎
	2	1.15	1.13	◎
比較例	1	1.20	0.55	○
	2	1.14	0.45	○
	3	0.70	0.66	×

◎極めて良好, ○良好, ×不良

以上の様に本発明の如く、感熱発色層上にポリビニルアルコールを主成分とし、エポキシ化合物またはエチレンイミン化合物を併用した保護層を

設けるとカス付着、ステイツキングが無い鮮明な画像が得られ、長期に亘つて之が維持されるが、前記保護層が無かつたり、或いは従来の保護層の場合には本発明の効果が得られない。

特許出願人 山陽国策パルプ株式会社

代理人 弁理士 野間 忠 夫  
弁理士 野間 忠 之



#### 手 続 補 正 書

昭和 58 年 10 月 21 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

#### 1. 事件の表示

特 願 昭 58 - 177093 号

#### 2. 発明の名称

感 熱 記 録 材 料

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内 1 - 4 - 5

名 称 (234) 山陽国策パルプ株式会社

取締役社長 那 須 忠 己

#### 4. 代 理 人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内 1 - 4 - 5

永楽ビル 234号室 電話 214-2861番机

氏 名 (6483) 弁理士 野間 忠 夫

住 所 同 所

氏 名 (7010) 弁理士 野間 忠 之

#### 5. 自 発 訂 正

#### 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

#### 7. 補正の内容

明細書中の下記の点を補正致します。

(1) 第18頁下から8行〜9行目

「ラベルプリンター〔東京電気(株)HP-9300〕にて」とあるを

「ラベルプリンター〔東京電気(株)HP-9303〕にて」と補正致します。